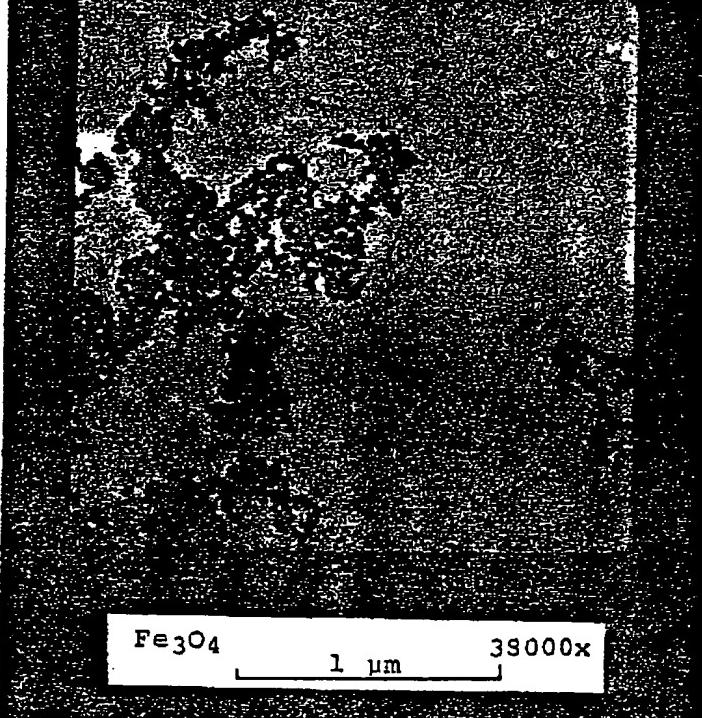


PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁴ : B32B 9/00		A1	(11) International Publication Number: WO 86/03455 (43) International Publication Date: 19 June 1986 (19.06.86)
<p>(21) International Application Number: PCT/US85/02390 (22) International Filing Date: 4 December 1985 (04.12.85) (31) Priority Application Number: 678,701 (32) Priority Date: 6 December 1984 (06.12.84) (33) Priority Country: US</p> <p>(71) Applicant: HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC. [US/US]; 128 Spring Street, Lexington, MA 02173 (US). (72) Inventor: TENNETT, Howard, G.; 301 Chandler Mill Road, Kenneth Square, PA 19348 (US). (74) Agent: WHITE, John, P.; Cooper, Dunham, Clark, Griffin & Moran, 30 Rockefeller Plaza, New York, NY 10112 (US).</p>		<p>(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (European patent), BR, CH (European patent), DE (European patent), DK, FI, FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, KR, LU (European patent), NL (European patent), NO, SE (European patent).</p> <p>Published <i>With international search report.</i></p>	
<p>(54) Title: CARBON FIBRILS, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COMPOSITIONS CONTAINING SAME</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An essentially cylindrical discrete carbon fibril characterized by a substantially constant diameter between about 3.5 and about 70 nanometers, e.g. between about 7 and 25 nanometers, length greater than about 10² times the diameter, an outer region of multiple essentially continuous layers of ordered carbon atoms and a distinct inner core region, each of the layers and core disposed substantially concentrically about the cylindrical axis of the fibril. Preferably the entire fibril is substantially free of thermal carbon overcoat. The invention further concerns a plurality of such fibrils. The fibril or plurality of fibrils of this invention may be produced by contacting for an appropriate period of time and at suitable pressure a suitable metal-containing particle with a suitable gaseous, carbon-containing compound, at a temperature between about 850°C and 1200°C, the ratio on a dry weight basis of carbon-containing compound to metal containing particle being at least about 100:1.</p>  <p>Fe₃O₄ 39000x 1 μm</p>			

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公表特許公報 (A)

⑪ 特許出願公表
 昭62-500943

⑤Int.Cl.⁴
 D 01 F 9/12
 B 01 J 23/74

識別記号

府内整理番号
 A-6791-4L
 Z-7059-4G

審査請求 未請求
 予備審査請求 未請求

部門(区分) 3 (5)
 (全 12 頁)

⑥公表 昭和62年(1987)4月16日

⑦発明の名称 炭素フィブリル、その製造方法及び該炭素フィブリルを含有する組成物

⑧特 願 昭61-500094
 ⑨⑩出 願 昭60(1985)12月4日

⑪翻訳文提出日 昭61(1986)8月5日

⑫国際出願 PCT/US85/02390

⑬国際公開番号 WO86/03455

⑭国際公開日 昭61(1986)6月19日

⑮優先権主張 ⑯1984年12月6日 ⑰米国(US)⑯678701

⑯発明者 テネット、ハワード・ジー

アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア・19348、ケネット・スクウェア、チャンドラー・ミル・ロード・301

⑰出願人 ハイピリオン・カタリシス・インターナショナル・インコーポレイテッド

アメリカ合衆国、マサチューセッツ・02173、レクシントン、スプリング・ストリート・128

⑱代理人 弁理士 川口 義雄 外1名

⑲指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許)

請求の範囲

1. 約3.5~約70nmの範囲の実質的に一定の直徑をもち、直徑の約10⁴倍を上回る長さをもち、規則的炭素原子の実質的に連続的な多層から成る外部領域と不連続な内部コア領域とを有しており、各層とコアとがフィブリルの円柱軸の周囲に実質的に同心に配置されていることを特徴とする実質的に円柱状の不連続炭素フィブリル。

2. コアが中空であることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

3. 内部コア領域が外部領域の規則的炭素原子よりも不規則な炭素原子を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

4. 規則的炭素原子が屈折性であることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

5. 長さが直徑の約10⁴倍を上回ることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

6. 長さが直徑の約10⁴倍を上回ることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

7. 直径が約7~25nmであることを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

8. 内部コア領域の直徑が約2nmより大きいことを特徴とする請求の範囲1に記載のフィブリル。

9. 約3.5~約70nmの範囲の実質的に一定の直徑をもち、直徑の約10⁴倍を上回る長さをもち、規則的炭素原子の実質的に連続的な多層から成る外部領域と不連続な内部コア領域とを有しており、各層とコアとがフィブリルの円柱軸の周囲に実質的に同心に配置されていることを特徴とする複数の実質的に不連続な炭素フィブリル。

10. 適当な金属含有粒子と適当な気体状炭素含有化合物とを温度約850°C~約1200°Cの範囲で適当な圧力下で適当な時間接触させるステップから成り、炭素含有化合物対金属含有粒子の乾燥重量の比が少なくとも約100:1であることを特徴とする実質的に円柱状の炭素フィブリルの製法。

11. 金属含有粒子と炭素含有化合物との接触が、炭素と反応して気体状生成物を生成し得る化合物の存在下で行なわれるこことを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。

12. 炭素と反応し得る化合物が、CO₂、H₂又はH₂Oであることを特徴とする請求の範囲11に記載の方法。

13. 炭素含有化合物が一般化炭素であることを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。

特表昭62-500943 (2)

14. 炭素含有化合物が炭化水素であることを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。
15. 炭化水素が酸素を含むことを特徴とする請求の範囲14に記載の方法。
16. 酸素含有炭化水素が、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノール、エタノール又はその混合物であることを特徴とする請求の範囲15に記載の方法。
17. 炭化水素が芳香族であることを特徴とする請求の範囲14に記載の方法。
18. 芳香族炭化水素がベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン又はその混合物であることを特徴とする請求の範囲17に記載の方法。
19. 炭化水素が非芳香族であることを特徴とする請求の範囲14に記載の方法。
20. 炭化水素がメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、アセチレン又はその混合物であることを特徴とする請求の範囲19に記載の方法。
21. 金属含有粒子が、直徑約2.5～約70nmの鉄、コバルト又はニッケル含有粒子であることを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。
22. 金属含有粒子が、化学的に適合性の耐火性担体に担持されていることを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。
23. 担体がアルミナであることを特徴とする請求の範囲22に記載の方法。
24. 担体が炭素であることを特徴とする請求の範囲22に記載の方法。
25. 担体がケイ酸塩であることを特徴とする請求の範囲22に記載の方法。
26. ケイ酸塩がケイ酸アルミニウムであることを特徴とする請求の範囲25に記載の方法。
27. 接触時間が約10秒～約180分間であり、圧力が約1/10気圧～約10気圧であり、金属含有粒子が鉄含有粒子であり、炭素含有化合物がベンゼンであり、温度が約900℃～約1150℃であり、ベンゼン対鉄含有粒子の乾燥重量の比が少なくとも約1000:1であることを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。
28. 接触時間が約180分間であり、圧力が約1気圧であり、炭素含有化合物が容積比約9:1の水素:ベンゼン混合物の形態のベンゼンであり、温度が約900℃であることを特徴とする請求の範囲27に記載の方法。
29. 接触時間が約1分～約5分間であり、圧力が約1気圧であり、炭素含有化合物が容積比約9:1の水素:ベンゼン混合物の形態のベンゼンであり、温度が約1100℃であることを特徴とする請求の範囲27に記載の方法。
30. 鉄含有粒子が化学的に適合性の耐火性担体に担持されていることを特徴とする請求の範囲21に記載の方法。
31. 耐火性担体がアルミナまたは炭素であることを特徴とする請求の範囲30に記載の方法。
32. 適当な鉄含有粒子と気体状ベンゼンとを温度約900℃～約1150℃、接触時間約10秒～約180分間、圧力約1/10気圧～約10気圧で接触させるステップから成り、ベンゼン対鉄含有粒子の乾燥重量の比が少なくとも約1000:1であることを特徴とする実質的に円柱状の炭素フィブリルの製法。.
33. 接触時間が約180分間であり、圧力が約1気圧であり、ベンゼンが容積比約9:1の水素:ベンゼン混合物の形態であり、温度が約900℃であることを特徴とする請求の範囲32に記載の方法。
34. 接触時間が約1分～約5分間であり、圧力が約1気圧であり、ベンゼンが容積比約9:1の水素:ベンゼン混合物の形態であり、温度が約1100℃であることを特徴とする請求の範囲32に記載の方法。
35. 鉄含有粒子が化学的に適合性の耐火性担体に担持されていることを特徴とする請求の範囲32に記載の方法。
36. 耐火性担体がアルミナまたは炭素であることを特徴とする請求の範囲35に記載の方法。
37. 適当な金属含有粒子と適当な気体状炭素含有化合物とを適当な圧力下で適当な時間接触させるステップから成り、金属含有粒子が約850℃～約1800℃の範囲の温度で独立に加熱されること及び該粒子の温度が気体状炭素含有化合物の温度より高いことを特徴とする実質的に円柱状の炭素フィブリルの製法。
38. 粒子が電磁放射線で加熱されることを特徴とする請求の範囲37に記載の方法。
39. 請求の範囲10に記載の方法によって製造される炭素フィブリル。
40. 適当な金属含有粒子と適当な気体状炭素含有化合物とを温度約850℃から約1200℃の範囲で適当な圧力下で適当な時間接触させるステップから成り、炭素含有化合物対金属含有粒子の乾燥重量の比が少なくとも約100:1であることを特徴とする実質的に均一な複数の実質的に円柱状の不規則炭素フィブリルの製法。

特表昭62-500943(3)

41. 各フィブリルの直径が別のフィブリルの各々の直径に実質的に等しいことを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。
42. 金属含有粒子が予備成形されることを特徴とする請求の範囲10に記載の方法。
43. 請求の範囲10に記載の方法により製造される実質的に均一な複数の炭素フィブリル。
44. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の複数の炭素フィブリルを含む複合材料。
45. 有機ポリマーのマトリックスを含む請求の範囲44に記載の複合材料。
46. 無機ポリマーのマトリックスを含む請求の範囲44に記載の複合材料。
47. 金属のマトリックスを含む請求の範囲44に記載の複合材料。
48. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の炭素フィブリルを材料強化に有効な量で混入することを特徴とする構造材料の強化方法。
49. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の炭素フィブリルを導電率向上に有効な量で混入することを特徴とする材料の導電率向上方法。
50. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の炭素フィブリルを熱伝導率向上に有効な量で混入することを特徴とする材料の熱伝導率向上方法。
51. 請求の範囲1、9、39又は43に記載のフィブリルを1種類以上取り付けることを特徴とする電極又は電解コンデンサ極板の表面積の増加方法。
52. 請求の範囲1、9、39又は43に記載のフィブリルに触媒を付着させることを特徴とする触媒の担持方法。
53. 触媒が電気化学触媒であることを特徴とする請求の範囲52に記載の方法。
54. 請求の範囲1、9、39又は43に記載の炭素フィブリルを導電率に有効な量で混入することを特徴とする電磁放射線からの物体の遮蔽方法。

明細書

炭素フィブリル、その製造方法及び該炭素フィブリルを含有する組成物

発明の背景

本発明は、高い表面積、高い弾性ヤング率及び高い引っ張り強さを有する黒鉛炭素フィブリルの製造に係る。より特徴的には、本発明は従来の費用のかかる黒鉛化温度(約2900°C)を必要とすることなく、安価で入手しやすい炭素先駆物質から触媒反応により成長させた前記フィブリルに係る。

複雑強化型複合材料は、特に強度、剛さ及び韧性のような機械的特性がその個々の成分又は他の非複合材料の特性に比較して優れているので、次第に重視されつつある。炭素繊維から形成された複合体は単位重量当たりの強度及び剛さが優れているので、航空宇宙学及び運動用品の分野で急速に使用されつつある。しかしながら、コストが高いために使用の拡大が阻まれている。

炭素繊維は、現状では最終フィラメントの炭素原子の異方性シートに良好な配向を確保するように注意深く維持されたテンション下で先駆物質有機ポリマー、特にセルロース又はポリアクリロニトリルの連続フィラメントを制御下に熱分解することにより形成されている。炭素繊維のコストが高いのは、予備成

形された有機繊維のコスト、炭化における重量損失、炭化速度が遅く設備が高価であること、及び連続フィラメントを破壊せないように細心の取り扱いが必要であるためである。

先駆物質フィラメントのコスト及び重量損失を減少させるために、炭化水素ビッチファイバーを紡糸及び炭化する方法が既に開発されている。これまでのところ、最終生成物中に炭素原素シートの正しい配向を確保するために必要なビッチ前処理、紡糸条件及び後処理は、有機ポリマーを使用する従来方法とはほぼ同程度の費用がかかっている。高い配向及び最良の特性を得るために、どちらの方法も連続フィラメントを使用しなければならない。繊維直径には8~8マイクロメートルの実質上の下限があり、これより小さいと紡糸及び後処理で過度の繊維破壊が生じる。

炭素繊維形成に関する全く別のアプローチとして、例えばCO/B₂、炭化水素及びアセトンのような気体を含有する炭素繊維の金属表面で触媒分解反応により炭素フィラメントを製造する方法がある。これらのフィラメントは多様な形態(例えば直線状、ねじれ状、螺旋状、分枝状)及び直径(例えば数十オングストロームから數十ミクロンの範囲)を有している。一般に、フィラメント形態の混合物が得られ、しばしば他の非フィラメント状

特表昭62-500943(4)

炭素と混合される(Baker and Harris, Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 14, 1978参照)。しばしば、最初に形成された炭素フィラメントは、余り有機化されていない熱炭素の皮膜を有している。強化用として必要な高い強度及び率の特性を備えるのは、繊維軸に対して垂直な軸で配向された比較的広い坩埚領域を有しており且つ熱炭素皮膜をほとんど又は全くもたない比較的直線状のフィラメントのみに限られる。

フィラメント状炭素の形成について記載しているほとんどの報告は、形成されたフィラメントの具体的な型について述べていないので、フィラメントが強化用として好適であるか否かを判断することは不可能である。例えば、Baker他は英国特許第1499930号(1977)中において、触媒粒子上で875~775°Cでアセチレン又はジオレフィンを分解すると炭素が形成されることを開示している。しかしながら、これらのフィラメントの構造については何ら記載していない。ヨーロッパ特許出願EP58004号(1982)中でTelles及びBakerはFeOx担体上でフィラメント状の炭素を形成することについて記載しているが、同じく形成された炭素フィラメントの構造については何らの情報も開示していない。Bennett他は英国Atomic Energy Authority Report AERE-R7407中でアセトンの触媒分解からフィラメント状の炭素を形

かるという問題は改良するかもしれないが、繊維成長及び高温坩埚化の2段階の工程を必要とするという欠点がある。更に、筆者らは時間のかかる触媒製造について何ら記載しておらず、触媒粒子は外來物質であるように思われる。より最近の研究では触媒粒子の製造が開発されているが、この場合も触媒コア成長と熱炭素分解との2工程は分離していない(Extended Abstracts, 18th Biennial Conference on Carbon: 523(1983))。

Tibbettsは、304型ステンレス鋼管内で950~1075°Cの温度で天然ガスの熱分解により直線状の炭素繊維を形成することについて記載している(Appl. Phys. Lett., 42(8):886(1983))。繊維は、まず触媒反応により繊維の長さが増加し次に炭素の熱分解堆積により厚さが増加するというKoyama及びEndoと同様の2段階で成長することが報告されている。Tibbettsは、この2段階が「オーバーラップ」していること及び熱分解によって堆積された炭素を含まないフィラメントを成長させることができないと述べている。更に、Tibbettsのアプローチは少なくとも2つの理由で工業的には実施不可能である。まず、钢管の複雑な炭化(典型的には約10時間)の後にしか繊維の成長が開始されず、従って全体的な繊維製造速度が遅くなる。第二に、反応管は繊維形成工程で消費されるので、工業的規模での実施は困難であ

成することについて記載しているが、同じく形成された炭素の形態、従って強化用として好適であるかどうかについては何ら示唆していない。

いくつかの研究者のグループは、炭化水素の触媒分解により直線状の炭素フィラメントを形成することを開示している。Oberlin, Endo及びKoyamaは、ベンゼンのような芳香族炭化水素を約1100°Cの温度で金銀触媒粒子により炭素繊維に転換することを報告している(Carbon 14:133(1976))。炭素フィラメントは、わずかに有機化された熱炭素の皮膜により包囲されたほぼ触媒粒子の直径に等しい規則的に配列された坩埚コアを含んでいる。最終フィラメント直径は0.1~80ミクロンの範囲である。筆者らは、坩埚コアが急速に触媒反応によって成長すること、その結果熱炭素がコア上に析出すると述べているが、2つの工程が「統計的に共在するので」分離することができないとも述べている(Journal of Crystal Growth 32:335(1976))。熱炭素で被覆された天然の繊維は強度及び剛性が低く、複合体の強化充填材として有効ではない。フィラメント全体を高度に規則的に配列された黒鉛炭素に転換するには、付加的な2500~3000°Cの高温処理が必要である。この方法は、予備成形された有機繊維をテンション下で熱分解することが困難及び費用がか

りまた費用もかかる。

触媒反応により、炭化水素先駆物質を、熱分解によって堆積された熱炭素を実質的に含まない炭素フィラメントに転換できること、従って従来技術中でフィラメントの長さ増加段階と「オーバーラップ」及び「共在する」として報告されている厚さ増加段階を回避できることが予期せずして発見された。この結果、マトリックスの強化、非常に高い表面積を有する電極材料の製造及び電磁誘導から物体を保護するために有効な強度の高いフィブリルを直接形成することが可能になる。

飛翔の要約

本発明は、約3.5~約70ナノメートル、例えば約7~25ナノメートルの実質的に一定の直径と、直径の約10³倍の長さと、規則的に配列された炭素原子の多数の本質的に連続する層から成る外側領域と、分離した内側コア領域とにより特徴付けられる本質的に円筒形の分離形炭素フィブリルに係り、前記層及びコアの各々はフィブリルの円筒軸に沿て実質的に同心状に配置されている。好ましくは、フィブリル全体は熱炭素皮膜を実質的に含まない。

フィブリルの内側コアは中空であり得るか、又は外側領域の規則的に配列された炭素原子よりも規則性が低く黑鉛性質を有

する炭素原子を含有し得る。

本発明のフィブリルは、約850°C～約1200°Cの温度で好適な時間好適な圧力で、好適な金属含有粒子を好適な気体状炭素含有化合物と接触させることにより製造され得、炭素含有化合物と金属含有粒子との乾燥重量比は少なくとも約100:1とする。

金属含有粒子と炭素含有化合物との接触は、炭素と反応して気体生成物を生成することの可能な化合物、例えばCO₂、N₂又はH₂Oの存在下で実施され得る。

好適な炭素含有化合物は、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン又はこれらの混合物のような芳香族炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、アロビレンもしくはアセチレン又はこれらの混合物のような非芳香族炭化水素、及び例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノールもしくはエタノール又はこれらの混合物のような酸素含有炭化水素を含む炭化水素、更には一酸化炭素を包含する。

好適な金属含有粒子は、約3.5～約70ナノメートルの直径を有する鉄、コバルト又はニッケル含有粒子であり得る。

このような粒子は、例えばアルミナ、炭素又はケイ酸アルミニウムを含むケイ酸塩の担体のような化学的に適合性の耐火性

担体上に担持され得る。

一具体例において、金属含有粒子の表面は例えば電磁誘導により約850°C～約1800°Cの温度まで独立して加热され、粒子の温度は気体状炭素含有化合物の温度よりも高くする。

特定の具体例では、約1/10気圧～約10気圧の圧力で約10秒～約180分の間、金属含有粒子を炭素含有化合物と接触させる。この具体例では、金属含有粒子は鉄含有粒子であり、気体状炭素含有化合物はベンゼンであり、反応時間は900°C～1150°C、炭素含有化合物と金属含有粒子との比は約1000:1より大とする。接触は気体状水素の存在下で実施され得る。更に、鉄含有粒子は例えばアルミナ又は炭素から成る化学的に適合性の耐火性担体上に担持され得る。

上記方法及び該方法により製造される炭素フィブリルに加えて、本発明は更に、実質的に均一の本質的に円筒形の分離形炭素フィブリルの製造方法に係り、該方法は、約850°C～約1200°Cの温度で好適な圧力で好適な時間、好適な金属含有粒子を好適な気体状炭素含有化合物と接触させることから成り、炭素含有化合物と金属含有粒子との乾燥重量比は少なくとも約100:1とする。好ましくは、こうして製造されたフィブリルの各々は相互に実質的に等しい直径を有している。一具体例において、

金属含有粒子は予備成形されている。

フィブリルは例えば有機ポリマー、無機ポリマー又は金属のマトリックスを有する複合体で使用することができる。一具体例においてフィブリルは強化法の構造材料に配合される。別の具体例においてフィブリルは材料の導電又は熱伝導率を増加させるため、電極又は電解コンデンサプレートの表面積を増加させるため、又は物体を電磁誘導から保護するために使用され得る。

図面の簡単な説明

第1図はFe₃O₄から構成される触媒粒子の分散例を示す説明図、第2図はFe₃O₄から構成される触媒粒子の分散例を示す説明図、第3図は50～150オングストロームの炭素シース中に封入された触媒粒子を示す説明図、第4図は100～450オングストロームの直径の多数のフィブリルを触媒担体及び反応残渣と共に示した説明図、第5図は約250オングストロームの直径のフィブリルを触媒担体及び反応残渣と共に示した説明図である。

発明の詳細な説明

本発明では本質的に柱状(cylindrical)の炭素フィブリルを製造し得る。このフィブリルは約3.5から約70ナノメートルのほぼ一定の直径と、直径の約10³倍の長さと、規則的炭素原

子の多量層からなる外側領域と、別個の内部コア領域とを有し、前記層及びコアの各々がフィブリルの柱体軸を中心に同心的に配置されることを特徴とする。フィブリルは全体が熱的炭素保護被膜を実質的に有しないのが好ましい。「柱体」という用語はここでは広い幾何学的意味、即ち1つの固定直線と平行に移動し且つ1つの曲線と交差する直線によって描かれる面という意味で使用される。円又は梢円は柱体が有し得る多くの曲線のうちの2つにすぎない。

前記フィブリルの内部コア領域は中空であり得、又は外側領域の規則的炭素原子より不規則的な炭素原子を含んでいることもあり得る。ここで使用する「規則的炭素原子」という表現はc-軸がフィブリルの柱体軸とほぼ直交するような煅鉛領域を意味する。

一具体例では、フィブリルの長さはそのフィブリルの直径の約10³倍より大きい。別の具体例ではフィブリルの長さはそのフィブリルの直径の約10⁴倍より大きい。一具体例ではフィブリルの直径は約7から約25ナノメートルの間である。別の具体例では内部コア領域は約2ナノメートルより大きい直径を有する。

より特定的には、実質的に柱状の不規則炭素フィブリルを

特表昭62-500943 (6)

製造するための本発明の方法は、適切な時間の間適切な圧力下で触媒、即ち適切なバラバラの金属含有粒子を適切な前駆物質、即ち適切な気体状炭素含有化合物に約850°Cから約1200°Cの温度で接触させることからなる。炭素含有化合物(前駆物質)対金属含有粒子(触媒)の乾燥重量ベースの比は少なくとも約100:1が適切である。

本発明では反応パラメータを適切に組み合わせれば種々の炭素含有化合物を適切な前駆物質として使用し得ると考えられる。ここで例示する一実施例では、前駆物質がベンゼンである。他の適切な前駆物質としては炭化水素及び一酸化炭素が考えられる。炭化水素前駆物質は芳香族、例えばベンゼン(本明細書の実施例)、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン又はこれらの混合物であってよい。あるいは、前記炭化水素は非芳香族、例えばメタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレンもしくはアセチレン又はこれらの混合物であってもよい。前記炭化水素はまた酸素を含むもの、例えばメタノールもしくはエタノールのごときアルコール、アセトンのごときケトン、及びホルムアルデヒドもしくはアセトアルデヒドのごときアルデヒド、又はこれらの混合物であってもよい。

は反応条件下で容易に活性化できれば、反応器に導入する前に活性形態を有していないなくてもよい。一連の特定前処理の条件は使用する特定触媒及び炭素含有化合物に依存し、且つ他の前記反応パラメータにも依存し得る。これら前処理条件の一例を下記の実施例で示した。金属含有粒子は最適な物理的形態として、金銀の酸化物、水酸化物、炭酸塩、カルボン酸塩、硝酸塩、等の形態で折出し得る。そのためには極めて小さい均等粒子を折出し且つ安定化させるための既く知られたコロイド技術を使用し得る。例えば、水和酸化第2鉄を容易に分散し得る直徑数ナノメートルの均等球体の形態に折出させるSpiro他の技術は触媒の製造に極めて適している。J. Am. Chem. Soc. 8(12):2721-2726(1966);89(22):5555-5559及び5559-5582(1967年)参照。これらの触媒粒子は化学的に適合する耐火性サポートの上に定位し得る。このサポートは反応条件下でも堅固でなくてはならず、触媒にとって有毒でなく且つ形成段のフィブリルから容易に分離できるようなものでなくてはならない。アルミナ、炭素、石英、ケイ酸塩及びケイ酸アルミニウム、例えばムライトはいずれも適切なサポート材料である。取出しを容易にすべく、これらサポートは好みの物理的形態として、反応器からの出し入れが簡単な薄いフィルム又はプレートの形成を有する。

特定前駆物質以外の重要な反応パラメータとしては、触媒の組成及び前処理、触媒サポート、前駆物質温度、触媒温度、反応圧力、滞留時間もしくは成長時間、並びに供給組成物が挙げられる他、任意の希釈剤(例えばAr)、もしくは炭素と反応して気体生成物を生じさせ得る化合物(例えばCO₂、H₂又はH₂O)の存在及び温度が挙げられる。反応パラメータは相互依存性が極めて強く、反応パラメータの適切な組み合わせは特定前駆物質即ち炭素含有化合物に依存すると考えられる。

また、反応パラメータを適切に組み合わせれば種々の遷移金属含有粒子を適切な触媒として使用し得ると考えられる。現時点で好みの一具体例では、金属含有粒子が約3.5から約70ナノメートルの直徑を有し且つ鉄、コバルトもしくはニッケル、又はこれらの合金もしくは混合物を含む粒子からなる。

一実施段階では、炭素と反応して気体生成物を生じ得る化合物の存在下で前記金属含有粒子を炭素含有化合物に接触させる。このような実施段階では、炭素と反応し得る化合物がCO₂、H₂又はH₂Oからなる。

触媒粒子は適度に均等な直徑を有し且つ互いに分離しているか、又は少なくとも結合の弱い集合体として結合し合うにすぎないことが望ましい。これら粒子は適切な前処理を介して、又

小さい金属粒子は反応器内での金属含有蒸気の熱分解によって形成することもできる。例えば、フェロセン蒸気からは鉄粒子を形成し得る。この方法はフィブリル成長が反応器全体にわたって開始され、触媒粒子をサポート上に導入する場合より大きな生産性が得られるという利点を有する。

反応温度は触媒粒子がフィブリル形成活性を示す程十分に高くなければならないが、熱分解炭素の形成を伴う気体状炭素含有化合物の大きな熱分解が生じないように十分低くなければならない。正確な温度範囲は使用する特定触媒系及び気体状炭素含有化合物に依存する。例えば、ベンゼンは運動論的には約1100°Cまで熱的に安定しており、メタンは約950°Cまで、アセチレンは約500°Cまで安定している。気体状炭素含有化合物の熱分解が活性フィブリル形成触媒に必要な温度の近傍又はそれより低い温度で生起する場合には、触媒粒子を気体炭素含有化合物の温度より高い温度に選択的に加热し得る。この選択的加热は例えば電磁放射によって行ない得る。

本発明の炭素フィブリルは任意の所望圧力で製造でき、最高圧力は経済上の配慮によって左右される。反応圧力は好みしくは1/10から10atmの間である。反応圧力はより好みしくは大気圧である。

特表昭62-500943(7)

一実施態様では、適切な鉄含有粒子とベンゼン（気体）とを約9:1の水素:ベンゼン混合物中約900°Cの温度で約180分間約1atm.の圧力で接触させることによってフィブリルを形成する。炭素含有化合物対鉄含有粒子の乾燥重量ベースの比は約1000:1より大きい。別の実施態様では、適切な鉄含有粒子とベンゼン（気体）とを約9:1の水素:ベンゼン混合物中約1100°Cの温度で約1から約5分の間約1atm.の圧力で接触させることによりフィブリルを形成する。乾燥重量ベースでの炭素含有化合物対鉄含有粒子の比は約1000:1より大きい。この方法の好ましい実施態様では、鉄含有粒子を前述の如き化学的に適合した耐火性サポートによって支持する。この耐火性サポートは好ましくはアルミニウムである。

本発明のフィブリルは成長すると極めて黒鉛的になる。個々の黒鉛炭素層が木の年輪又は六角形の網目状の金網をもつたもののように、複数の長手軸を中心同心的に配置される。通常は直徑数ナノメートルの中空コアが存在し、このコアはより不規則な炭素で部分的又は全体的に埋められることもある。コアの周囲の各炭素層は数百ナノメートルにもわたって延在し得る。隣接層の間の間隔は高解像度電子顕微鏡検査によって測定し得、单一結晶坩埚に見られる間隔、即ち約0.339~0.348ナノメートル

ルをほんの少し上回るにすぎないはずである。

このような小さいフィブリルの物理的特性を直接測定する方法は無い。しかしながら前記フィブリルを含む複合物の堅さは、より大きい十分に焼成化した炭素に関して測定したヤング率から予想される。

本発明は別の観点では、本質的に柱状の複数のほぼ均等の不連続炭素フィブリルの製法に係わる。これらのフィブリルは各フィブリルの直徑が互いにはば等しいという意味で実質的に均等である。各フィブリルは熱的にデボジットした炭素を実質的に含まないのが好ましい。このような複数のフィブリルを製造する方法は、前述のごとき適切な金属含有粒子と適切な気体状炭素含有化合物とを、約850°Cから約1200°Cの温度で適切な時間にわたり適切な圧力下で接触させることからなる。乾燥重量ベースでの炭素含有化合物対金属含有粒子の比は少なくとも約100:1である。この方法を用いれば、実質的に均一の複数のフィブリル、例えば各が互いにはば等しい直徑を有するようなフィブリルを得ることができる。

本発明は別の観点では、構造材料として使用される複合物を含む、前述のごとき炭素フィブリルからなる複合物に係わる。この種の複合物は熱分解もしくは非熱分解炭素又は有機ポリマ

ー、例えばポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリフェニレン、ポリスルホン、ポリウレタンもしくはエポキシ樹脂等のマトリクスも含む。好ましい具体例としてはエラストマー、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。

前記複合物のマトリクスは別の具体例では無機ポリマー、例えばセラミック材料又はポリマー無機酸化物、例えばガラスからなる。好ましい具体例としてはガラス繊維、板ガラス及び他の成形ガラス、ケイ酸塩セラミクス並びに他の耐火性セラミクス、例えば酸化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素及び置換ホウ素が挙げられる。

更に別の具体例では、前記複合物のマトリクスは金属である。適切な金属としては、アルミニウム、マグネシウム、鉛、銅、タンクステン、チタン、ニオブ、ハフニウム、バナジウム、並びにこれらの合金及び混合物が挙げられる。

本発明の炭素フィブリルは他の種々の用途でも有用である。その一例として、電極又は電解キャビシタプレートに本発明の炭素フィブリルを1つ以上取り付けてこれら電極又はプレートの表面積を増加させる方法がある。別の使用例として、本発明のフィブリルに触媒を取り付けることからなる触媒支持法もある。この触媒は電気化学的触媒であり得る。

本発明の炭素フィブリルはまた、材料の電気伝導性を向上させる方法においても有用である。この方法では電気伝導性を向上させる有効量の炭素フィブリルを当該材料に混入する。

本発明の炭素フィブリルはまた、材料の熱伝導性を向上させる方法においても使用し得る。この方法では熱伝導性を向上させる有効量の炭素フィブリルを当該材料に混入する。

本発明の炭素フィブリルは更に、物体を電磁放射線から遮蔽する方法でも使用される。この方法では、有効遮蔽量の炭素フィブリルを当該物体に混入する。

次に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。これらの実施例は本発明の理解を助けるものとして記述したにすぎず、請求の範囲に記載のごとき本発明を限定するものでは全くない。

実施例

材料

以下の実施例で使用した以下の材料は市販の材料である。ベンゼン（試薬品質）、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{2} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （Baker Analyzed Crystal）、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （Baker Analyzed Granular）、 KNO_3 （Baker Analyzed Crystal）及び NaHCO_3 （Baker Analyzed Crystal）はいずれもJ.T. Baker Company、Phillipsburg、New Jerseyの製品。 CO （C.P.品質）はAir Products and Chemicals, Inc., Allentown, Penn-

特表昭62-500943 (B)

sylvaniaの製品。KOH(C.P.ペレット)はWallingford Inc., Lodi, New Jerseyの製品。実施例で使用した水は脱イオン水。Vycor^⑩ガラス管はCorning Glass Works, Corning, New Yorkの製品である。

Davison SMR-37-1534 SRAアルミナは平均結晶子サイズ15Å、平均凝聚物サイズ0.2μ、平均粒度15μのα-ベーマイトである。

Degussa Aluminium Oxid Cは、表面積100m²/g、平均粒度200Å、見掛けバルク密度60g/lのγ-アルミナである。

Cabot Sterling R V-9348炭素粉末は、最小炭素含量99.5%、表面積25m²/g、平均粒度750Å、見掛け密度1626/lのファネスブラックである。

分析

電子顕微鏡写真は全てZeiss EM-10電子顕微鏡による。

触媒調製

実施例1:触媒1の調製

Sugimoto及びMatijevic, J. Colloid & Interfacial Sci. 74:227(1980)の方法でマグネットイト分散液を調製した。電子顕微鏡観察によれば、粒度は175~400Åの範囲であり平均粒度は約260Å(第1図及び第2図)であることが判明した。

実施例2:触媒2の調製

管を5分間通気し2.0mlの0.10M FeSO₄を注入した。混合物にアルゴンを1分間通気した。管を80°Cの油浴にいれアルゴン通気を5分間維持した。通気を中止し静止性消化(quiescent digestion)を開始した。(油浴温度のコントロールが不完全で温度が105°Cに上がったので90°Cに戻した)。消化終時間は2時間であった。

静置した系は白色沈殿物と透明な上清とに分離した。これを遠心分離し、上清を傾瀉し、沈殿物を予め沪過した脱イオン水に再度懸濁させた。この操作を2回以上繰り返した。最終上清のpHは約8.5であった。水を傾瀉し沈殿物にアルゴンを吹き込んで半乾燥し、エタノールに再度懸濁させた。

実施例3:触媒3の調製

Davison SMR-37-1534 SRAアルミナ粉末の一郎をVycor^⑩管にいれ800°Cの空気流中で2時間焼成した。磁のできる4インチの重合管に1gの生成物を入れ、アルミナを完全に被覆するに十分な量の0.8MのFe(NO₃)₃溶液を添加した。管に直をし発泡が停止するまで減圧した。これを排気し、余剰の液体をガラス並結合フィルターで沪別した。混和ケーキをセラミックポートに入れ500°Cの空気流中で1時間焼成した。

実施例4:触媒4の調製

磁性搅拌棒を備えた4オンスの広口ガラスジャーに10gのDavison SMR-37-1534 SRAアルミナ粉末を導入した。H₂O中の0.8MのFe(NO₃)₃を搅拌粉末に初期湿润点まで滴下した。4.1mlが必要であった。

実施例5:触媒5の調製

実施例2で得られた湿性粉末の一郎を搅拌を伴うジャーに入れたまま高温プレート上で加熱して乾燥させた。NO_xが発生する温度より低温に維持した。

実施例6:触媒6の調製

Davison SMR-37-1534 SRAアルミナ粉末の一郎をVycor^⑩管で900°Cの空気流中で90分間焼成した。磁性搅拌棒を備えた4オンスの広口ジャーに1.9977gの焼成Al₂O₃を入れた。これを搅拌しながら0.8MのFe(NO₃)₃のH₂O溶液を初期湿润点まで滴下した。0.6mlが必要であった。高温プレート上で搅拌しながら湿性粉末を乾燥した。

実施例7:触媒7の調製

磁ができる4インチのラテックス液重合管で0.44gのDegussa Aluminium Oxid C(発煙Al2O3)を計量した。管に磁をしアルゴンを通気してから1mlの0.5M KOHと1mlの2.0M KNO₃と6mlの予め沪過した脱イオン水とを注入した。混合物にアルゴ

ンを5分間通気し2.0mlの0.10M FeSO₄を注入した。混合物にアルゴンを1分間通気した。管を80°Cの油浴にいれアルゴン通気を5分間維持した。通気を中止し静止性消化(quiescent digestion)を開始した。(油浴温度のコントロールが不完全で温度が105°Cに上がったので90°Cに戻した)。消化終時間は2時間であった。

Cabot Sterling R V-9348炭素粉末の一郎をムライト管中のVycor^⑩ポートでアルゴン流下で1100°Cで1時間焼成した。これをアルゴン下で室温まで放冷した。4インチの重合管に約0.25インチの磁を形成するに十分な炭素を導入した。管を該圧し2mlのFe₂O₃を添加した。発泡が停止すると管を排気し懸濁液をガラス燒結漏斗で沪過した。ケーキを風乾しVycor^⑩管でアルゴン流下で500°Cで1時間加熱した。

実施例8:触媒8の調製

4インチの重合管で0.4878gの焼成Cabot Sterling R V-9348炭素粉末を該圧し2.0mlの0.8M Fe(NO₃)₃溶液を添加した。発泡が停止すると管を排気しケーキを風乾した。

実施例9:触媒9の調製

(赤外線用KBRディスクを製造するために)ステンレスダイでCabot Sterling R V-9348の粉末を圧縮してペレットを形成した。0.12gのペレットを4インチの重合管中で該圧し(実施例7と同様にして)折しく調製した0.05mlのFe₂O₃ゾルを添加した。管

特表明62-500943 (9)

を排気し固体を風乾した。

実施例10:触媒10の調製

4インチ直管管中で空気中で800°Cで2時間焼成したDavison SMR-37-1534 SRAアルミナ0.23gを破砕し(実施例7と同様にして)新しく調製した2.0m²のFe₂O₃タルを添加した。管を排気し、M-ガラス焼結フィルターで固体を沪別した。ケーキを風乾した。

フィブリル合成実験

実施例11～23

実施例11～23はフィブリル合成実験に関する。表1は実験条件及び結果の要約である。特に注記がなければ、フィブリル前駆物質は約9:1の水素:ベンゼン混合物の形態で使用されるベンゼンであり、ガス流速は、H₂及びArの場合は200mL/min、CO/H₂の場合はCOは200mL/minでH₂は100mL/min、(容積比が約9:1の)Ar/C₆H₆又はH₂/C₆H₆の場合は20°Cのベンゼンに通すAr又はH₂は300mL/minである。反応器をアルゴンで少し掃気して空気と水素とを常に分離しておいた。各実験のプロトコルは同じである。このプロトコルを実施例11、15及び23に関して詳述する。

(a) 実施例11

実施例1の方法で調製した触媒を超音波によって水に分散さ

調製し電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡写真によれば、直徑100～150Åの多数のフィブリルが確認された(第4図)。

(c) 実施例23

実施例3で調製した触媒をセラミックポート中で分散させた。ポートを実施例11で使用したのと同じ電気炉内の1インチのムライト管に入れた。

炉の温度を15分間を要して室温から500°Cに上昇させ空気下500°Cに60分間維持した。反応器をアルゴンで少し掃気した。次に水素下で20分間を要して温度を500°Cから900°Cに上昇させこの水素流下で900°Cに60分間維持した。次に同じ水素流下で温度を更に20分間で1100°Cに上昇させた。

次に気体流をベンゼン飽和水素に代えて1100°Cに5分間維持した。アルゴン下で室温に冷却し実施例11の手順でサンプルを調製し電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡写真によれば、直徑80～300Åの多数のフィブリルが確認された(第5図)。

セセラミックポートに移した。ポートを室温の電気炉内の1インチのVycor^④管の中央に配置した。アルゴン流下で15分間を要して触媒を室温から500°Cに加熱した。この温度で気体混合物は水素:ベンゼン(9:1)混合物に変化した。この組成物を60分間で反応器に導入した。

炭化水素流を停止しアルゴンで置换し反応器を室温まで放冷した。ポートを管から取り出しポートから多量の炭素を撒き取った。この炭素を超音波によってエタノールに分散させ10mLのサンプルを電子顕微鏡で観察した。顕微鏡写真によれば、ほとんどの鉄粒子が50～150Åの炭素被覆に封入されていた(第3図)。

(b) 実施例15

実施例2で調製した触媒をセラミックポート中で分散させた。ポートを実施例11で使用したのと同じ電気炉内の1インチVycor^④管に入れた。

炉の温度を室温から500°Cに上昇させ空気下500°Cに60分間維持した。反応器をアルゴンで少し掃気した。次に水素下で15分間を要して温度を500°Cから900°Cに上昇させ、水素流下900°Cに60分間維持した。

次に気体流をベンゼン飽和水素に代えて900°Cに180分間維持した。アルゴン下で室温に冷却し実施例11の手順でサンプルを

表1: フィブリル合成実験

実施例番号	成長温度 (°C)	触媒番号	成長時間 (分)	予処理条件	フィブリル	
					有	無
11	500	1	60	15分間で25-500°C(Ar)		無
12	750	1 ^a	420	40分間で23-750°C(Ar)		無
13	800	3	15	15分間で22-500°C(空気) 60分間500°C(空気) 15分間で500-900°C(H ₂) 60分間900°C(H ₂) 11分間で900-800°C(H ₂)		無
14	900	1 ^a	180	20分間で26-350°C(H ₂) 15分間350°C(H ₂) 10分間で350-400°C(CO/H ₂) 210分間400°C(CO/H ₂) 26分間で400-900°C(Ar)	有	
15	900	2	180	50分間500°C(空気) 15分間で500-900°C(H ₂) 60分間900°C(H ₂)	有	
16	900	4	180	35分間で24-900°C(Ar) 60分間900°C(H ₂)	有	
17	900	3	15	15分間で80-500°C(空気) 60分間500°C(空気)		無

特表昭62-500943 (10)

					15分間で500-900°C(H ₂)				60分間500°C(空気)	
					60分間900°C(H ₂)				30分間で500-1100°C(H ₂)	
18	900	3	60	15分間で22-500°C(空気)	無				30分間1100°C(H ₂)	
				60分間500°C(空気)		28	1100	9	10分間で140-500°C(Ar)	
				10分間で500-750°C(H ₂)					無	
				70分間750°C(H ₂)					60分間500°C(Ar)	
				15分間で750-500°C(H ₂)					26分間で500-1100°C(H ₂)	
				60分間500°C(Ar/C ₆ H ₆)		27°	1100	5	5	60分間1100°C(H ₂)
				90分間500°C(H ₂)					20分間で500-900°C(H ₂)	
				20分間で500-900°C(H ₂)					60分間900°C(H ₂)	
19	900	9	60	30分間で90-900°C(H ₂)	無				15分間で900-1100°C(H ₂)	
				60分間900°C(H ₂)		28	1100	3	5	15分間で25-500°C(空気)
				25分間900°C(Ar)					60分間500°C(空気)	
20	900	1	60	25分間で25-900°C(Ar)	無				20分間で500-900°C(H ₂)	
21	900	1	5	20分間で220-900°C	無				60分間900°C(H ₂)	
22	1000	1	5	30分間で250-1000°C(Ar)	無				20分間で900-1100°C(H ₂)	
23	1000	1	120	85分間で31-1000°C(H ₂ /C ₆ H ₆)	無	29	1100	3	1	10分間で85-500°C(空気)
24	1100	5	5	15分間で24-500°C(Ar)	無				60分間500°C(空気)	
				15分間で500-900°C(H ₂)					20分間で500-900°C(H ₂)	
				60分間900°C(H ₂)					60分間900°C(H ₂)	
				15分間で900-1100°C(H ₂)					10分間で900-1100°C(H ₂)	
25	1100	10	1	55分間で24-500°C(空気)	無	30	1100	6	5	15分間で42-500°C(Ar)
										有

15分間で500-800°C(H₂)

60分間900°C(H₂)

15分間で900-1100°C(H₂)

31 1100 3 5 20分間で25-500°C(空気)

60分間500°C(空気)

10分間で500-750°C(H₂)

60分間750°C(H₂)

10分間で750-500°C(H₂)

60分間500°C(Ar/C₆H₆)

90分間500°C(H₂)

30分間で500-1100°C(Ar)

32 1150 8 1 20分間で98-500°C(Ar)

60分間500°C(Ar)

10分間で500-750°C(H₂)

20分間750°C(H₂)

20分間で750-1150°C(Ar)

15分間1150°C(Ar)

33 1150 7 1 45分間で30-1150°C(H₂)

15分間1150°C(H₂)

表1に関する脚注

1. 脱媒1は、H₂下で10分間で27-350°Cに加熱し、CO/H₂下で30分間で350-500°Cに加熱し、CO/H₂下で240分間500°Cに維持し、使用以前に室温に冷却した。

2. 脱媒1は炭素繊維に担持させた。

3. 約18:1のH₂:C₆H₆を供給した。

FIG. 1

FIG. 2

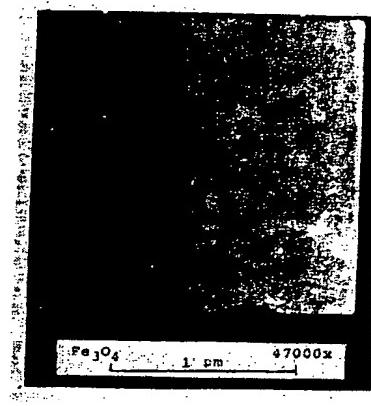
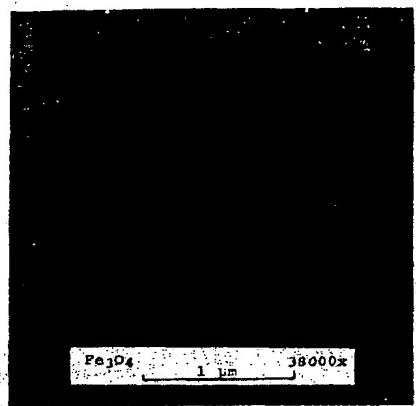
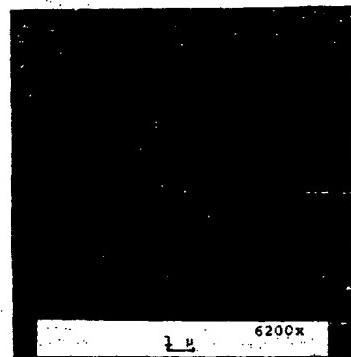
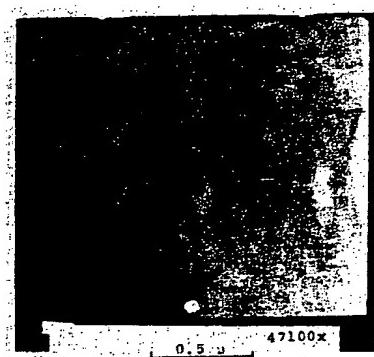


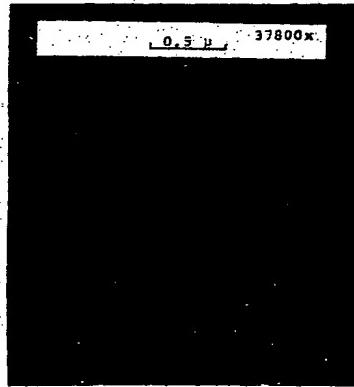
FIG. 3

FIG. 4



特表昭62-500943 (12)

FIG. 5



International Application No. PCT/US85/02390		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several International Patent Classification (IPC) or in both National Classification and IPC Assigning to International Patent Classification (IPC) or in both National Classification and IPC I.P.C.: 9/00 U.S. CL. 427/249, 255.1; 428/357, 376, 398, 408		
N. FIELDS SEARCHED International Documentation Searcher(s) Classification System(s)		
U.S.	427/216, 249, 255.1; 428/367, 376, 398, 408	
Documentation Searched other than Mainscan Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Category * Content of Document, ** with indication, where applicable, of the relevant passages †† Reference to Class No. †		
A	US, A, 4,397,901 (JAMES J. JARREN) 09 AUGUST 1983	
A	US, A, 4,472,454 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 19 SEPTEMBER 1984	
<small>* Search completed as of date indicated †† ** A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *** Document which may be of relevance due to its disclosure of an新颖性 (new颖性) feature or other (not necessarily new颖性) feature †† A document which may claim priority, novelty, originality or which is cited to invalidate the publication date of another document †‡ Document referring to an esp. classification, inv. combination or other device †† Document published after the international filing date but later than the priority date †† A document published after the international filing date and not in conflict with the evidence that it is not relevant to the prosecution or validity consideration of the case †† Document which, in particular, relates to the claimed invention and which is cited to invalidate the publication date of another document †† Document which, in particular, relates to the claimed invention and which is cited to invalidate the publication date of another document; the claimed invention cannot be distinguished in respect of the claimed step when the two documents are compared †† Document number of the same patent family</small>		
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of this International Search Report † 27 FEBRUARY 1986 International Searching Authority † ISA/US		Date of Filing of this International Search Report † 03 MAR 1986 Signature of International Officer † <i>J. P. Van Salen</i>